

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/017137 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009236

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-212419 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 松浦 正英 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県

袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 岩隈 俊裕 (IWAKUMA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 井上一吉 (INOUE, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

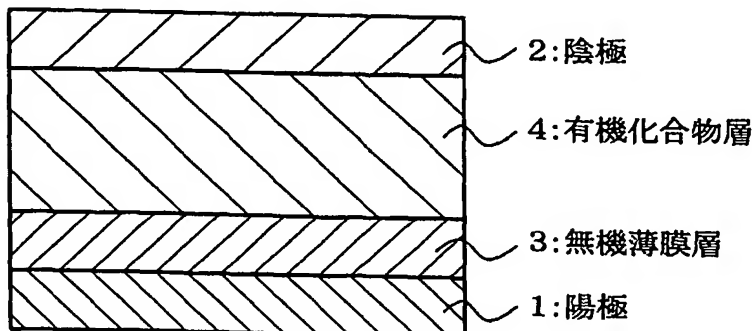
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



2...CATHODE
4...ORGANIC COMPOUND LAYER
3...ORGANIC THIN-FILM LAYER
1...ANODE

(57) Abstract: An organic luminescence device comprises an anode (1), an insulating or semi-conductive inorganic thin-film layer (3) the energy gap of which is 2.7 eV or more, an organic compound layer (4) composed of one or more layers which include at least an organic luminescence layer and at least one of which contains an ortho-metallation metal complex, and a cathode (2) in order of mention. By providing the organic thin-film layer (3), the injection of holes into the luminescence layer is improved. The addition of an ortho-metallation metal complex enables use of a triplet exciton, thereby improving the luminous efficiency, luminance, and life.

(57) 要約: 陽極 (1) と、エネルギーギャップが 2.7 eV 以上である、絶縁性

又は半導性の有機薄膜層 (3) と、少なくとも有機発光層を含む一層又は複数層からなる有機化合物層 (4) と、少なくとも 1 層がオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層 (4) と、陰極 (2) とを、この順に含む有機発光素子。上記の有機薄膜層 (3) を設けることで、発光層への正孔の注入が改善され、オルトメタル化金属錯体の添加により、三重項励起子を利用できるため、発光効率、輝度及び寿命が向上する。

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

5 技術分野

本発明は、有機発光素子に関し、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

- 10 有機発光素子はディスプレイ、LCD用バックライト、照明用光源、光通信用光源、情報ファイル用読み取り／書き込みヘッド等の様々な用途での利用が期待されており、近年活発な研究開発が進められている。

一般に、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）は、
1 μm 以下の膜厚の有機化合物層及び該有機化合物層を挟んだ二つの電極から
15 構成されている。このような有機発光素子は、両電極間に電圧を印加することにより、一方の電極（陰極）から生じた電子と、もう一方の電極（陽極）から生じた正孔とが、有機化合物層中で再結合し、発光材料を励起して光を放出する、自発光型の素子である。

- 有機EL素子を単純マトリックス駆動する場合には、デューティ比を大きく
20 するにつれて、より高い発光輝度が要求される。しかしながら、一般に輝度を高くすると発光効率が低下するため、画面を分割すること等で対処し、1/120程度以下のデューティ比に抑えているのが現状である。

- このような状況下、最近、トリス(2-フェニルピリヒト)イリジウム錯体を有機化合物層に含有する有機EL素子は、三重項状態の励起子を利用でき、高輝度
25 で高い発光効率を示すことが報告され、関心を集めている（Applied Physics Letters, 75, 4(1999)）。

- しかし、陽極又は陰極に、直接、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体を含有する有機化合物層を接合した場合、有機化合物層への電荷注入に高電圧を必要としたため、電圧が高くなる上に、消費電力が大きくなり発熱等が問題と
30 なった。さらに、寿命が極めて短いという問題もあった。

従って、より低電圧で駆動する有機EL素子が求められており、特開2001-244077号公報では、無機半導体層を正孔注入層として用いた、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体を有機化合物層に含有する有機EL素子が開示されている。

- 5 無機半導体層に用いる無機半導体としては、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 、 CuI 、 CuS 、 GaAs 、 ZnTe 、 Cu_2O 、 Cu_2S 、 CuSCN 、 CuCl 、 CuBr 、 CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaSe_2 、 CuGaS_2 、 GaP 、 NiO 、 CoO 、 FeO 、 Bi_2O_3 、 MoO_2 、 Cr_2O_3 等が開示されているが、これらは、エネルギーギャップが2.5~2.6eV以下であって、電子障壁性が無いため発光層内に電子を留める能力が低く改良が求められていた。

また、これらの無機半導体はエネルギーギャップが小さいため、発光層で生成する三重項励起状態に対する消光作用もあり解決が求められていた。

本発明は、上記課題に鑑み、低い電圧で駆動し、高輝度で高い発光効率を示し、かつ寿命が改善された有機発光素子を提供することを目的とする。

15

発明の開示

- この課題を解決するために、本発明者らは、鋭意研究した結果、エネルギーギャップが2.7eV以上である絶縁性又は半導性の無機薄膜層、及びオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層を有する有機発光素子が、低い電圧で駆動し、高輝度で発光効率がより優れていることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の有機発光素子及び有機発光基板を提供できる。

[1] 陽極と、

エネルギーギャップが2.7eV以上である、絶縁性又は半導性の無機薄膜層と、

- 25 少なくとも有機発光層を含む一層又は複数層からなる有機化合物層であって、少なくとも1層がオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層と、

陰極とを、この順に含む有機発光素子。

[2] 前記無機薄膜層が、金属、及び金属のカルコゲナイド、酸窒化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物から選択される1種以上の金属又は化合物を含有する[1]に記載の有機発光素子。

30

[3] 前記金属が、以下のA群から選択される1種以上の金属である[2]に記載の有機発光素子。

A群: In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Ti

[4] 前記無機薄膜層が、In、Sn、Ga、Si、Al、Ta、Ti、Ge、
5 Zn、Cd、Mgの酸化物、酸窒化物、炭化物及び窒化物から選択される複数種を含有する[1]又は[2]に記載の有機発光素子。

[5] 前記無機薄膜層が、In、Sn又はGaの酸化物のうち少なくとも1種を主成分とする[1]又は[2]に記載の有機発光素子。

[6] 前記無機薄膜層が、
10 $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ ($0 < x < 1$, $1.7 < y < 2$)

を主成分とする[1]又は[2]に記載の有機発光素子。

[7] 前記金属又は化合物の少なくとも一つが、仕事関数が4.5 eV以上である[2]又は[3]に記載の有機発光素子。

[8] 前記金属が、以下のA群から選択される1種以上の金属と、以下のB群から
15 選択される1種以上の金属を含む2種以上の金属である[2]に記載の有機発光素子。

A群: In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Ti

B群: 仕事関数が4.5 eV以上である金属

[9] 前記B群の金属が、周期律表(長周期型)における、3B、4B、5B、
20 6B及び7B族のいずれかに属する原子である[8]に記載の有機発光素子。

[10] 前記B群の金属が、Au、Ni、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、
Ta、Pd、Ru、Ce、V、Zr、Re、Bi及びCoである[8]に記載の有機発光素子。

[11] 前記金属が、以下のC群から選択される1種以上の金属である[2]に
25 記載の有機発光素子。

C群: Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、
Yb、Lu

[12] 前記金属が、以下のA群から選択される1種以上の金属と、以下のC群
30 から選択される1種以上の金属を含む2種以上の金属である[2]に記載の有機発光素子。

A群：I n、S n、G a、S i、G e、Z n、C d、M g、A l、T a、T i

C群：C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、
Y b、L u

- [13] 前記化合物が、カルコゲナイド又は窒化物である [2] , [3] ,
5 [7] ~ [12] のいずれかに記載の有機発光素子。
- [14] 前記化合物が、酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である
[2] , [3] , [7] ~ [12] のいずれかに記載の有機発光素子。
- [15] 前記化合物が、酸化物である [2] ~ [4] , [7] ~ [14] のい
れかに記載の有機発光素子。
- 10 [16] 前記無機薄膜層が、酸化物を含んでなる [2] ~ [4] , [7] ~ [1
5] のいずれかに記載の有機発光素子。
- [17] 前記無機薄膜層が、C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、
H o、E r、T m、Y b及びL uの酸化物から選択される少なくとも一つの酸化
物を主成分とする [1] 又は [2] に記載の有機発光素子。
- 15 [18] 前記無機薄膜層が、二種以上の金属又は化合物を含有する [2] ~ [1
7] のいずれかに記載の有機発光素子。
- [19] 前記無機薄膜層が正孔注入性である [1] ~ [18] のいずれかに記載
の有機発光素子。
- [20] 前記無機薄膜層のイオン化ポテンシャルが5.6 eVを超える [1] ~
20 [19] のいずれかに記載の有機発光素子。
- [21] 前記オルトメタル化金属錯体が、イリジウム錯体である [1] ~ [2
0] のいずれかに記載の有機発光素子。
- [22] 前記有機発光層が、ホスト材料として高分子化合物を含有する [1] ~
[21] のいずれかに記載の有機発光素子。
- 25 [23] [1] ~ [22] のいずれかに記載の有機発光素子が、プラスチック基
板に設けられている有機発光基板。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態に係る有機発光素子を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機発光素子は、図1に示すように、陽極1及び陰極2からなる一対の電極の間に、少なくとも無機薄膜層3及び有機化合物層4を有する。

有機化合物層は一層又は複数層から構成されるが、少なくとも有機発光層を含み、その他、例えば、有機正孔注入層、有機正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等を含むことができる。

本発明の有機発光素子について、基板上に積層する具体的構成としては、以下の構造が例示できる。

陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極

10 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／陰極

陽極／正孔注入層／有機発光層／電子輸送層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／陰極

尚、基板上にこれらを逆に積層してもよい。

通常、陽極は透明電極であり、陰極は金属電極である。

15 正孔輸送層、電子輸送層等を複数層設けたり、陰極と有機発光層又は電子輸送層との間に電子注入層を設けてもよい。正孔注入層と正孔輸送層又は有機発光層との間に導電性高分子層を設けてもよい。また発光層の陰極側の面上に正孔が陰極に抜けないようにブロック層を設けるのが好ましい。

以下、本発明の構成部材、特に、特徴的な部分である無機薄膜層及び有機化合物層について詳細に説明する。

1. 無機薄膜層

本発明の無機薄膜層は、正孔を注入する層としての機能及び有機化合物層と陽極との付着性を改善する機能を有する。

無機薄膜層は、絶縁性又は半導性である。

25 ここで絶縁性とは、薄膜として形成した際に、比抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることをいい、半導性とは、比抵抗値が $10^{-2} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることをいう。

無機薄膜層が、絶縁性又は半導性でない場合は、有機発光層中に生成する三重項が失活するため、素子の効率が低下する。

30 また、本発明の無機薄膜層は、エネルギーギャップが 2.7 eV 以上である。

エネルギーギャップが2.7 eV未満では、電子障壁性が無いため、発光層内に電子を留める能力が低くなり、結果として効率が低下する。

ここで、エネルギーギャップとは、無機薄膜層の薄膜に対し光吸収を計測したときの、吸収端のエネルギー位置とする。通常、吸収ピークの示す光学密度 (O

5 D) の1/10のODを与えるエネルギー位置である。

エネルギーギャップを2.7 eV以上とするためには、透明性の酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物等で無機薄膜層を構成する以下の化合物を適宜選択する。

無機薄膜層のイオン化ポテンシャルは5.6 eVを超えることが好ましい。さらに好ましくは5.7 eV以上である。

10 無機薄膜層は、金属、及び金属のカルコゲナイド、酸窒化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物から選択される1種又は複数種から形成できる。また、この金属は、A群、又はA群とB群又はC群を組み合わせた2種以上の金属でもよい。

A群: In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Ti

B群: 仕事関数が4.5 eV以上である金属

15 C群: Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu

A群とB群又はC群と組み合わせることにより、耐久性や透明性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機発光素子を得ることができる。

20 無機薄膜層は、好ましくは、透明性に優れることから、In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Tiのカルコゲナイド及び窒化物から構成される。

A群の金属からなる無機化合物の具体例としては、 SiO_x ($1 < x < 2$)、 GeO_x ($1 < x < 2$)、 TiO_x ($1 < x < 2$)、 TaO_x ($1 < x < 1.5$)、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 GaO 、 CdO 、 MgO 、 SiN 、 GaN 、 ZnS 、 ZnSSe 、 MgSSe 、 GaInN 等が挙げられる。

25 これらの無機化合物は、A群の中でも吸収係数が小さく、透明性に優れているとともに消光性が低く、外部に取り出すことができる光量を多くすることができる。尚、Si、Ge、Sn、Zn、Ga、In、Cd及びMgのカルコゲナイドのうち、酸化物が好ましい。

30 また、無機化合物は、In、Sn又はGaの酸化物のうち少なくとも1種を主

成分とすることが、半導性領域として無機薄膜層でロスする電圧を小さくできるため好ましい。

特に好ましいのは、Si及び／又はGeの酸化物であり、好ましくは、 $(Si_{1-x}Ge_x)O_y$ において、 $0 < x < 1$ 、 $1.7 < y < 2.2$ 、より好ましくは、

5 $1.7 < y \leq 1.99$ 、特に好ましくは、 $1.85 \leq y \leq 1.98$ である。

この酸化物を、上記組成範囲とすることにより、正孔注入電極から発光層側の有機化合物層へ、効率よく正孔を注入することができる。yが2.2以上のとき又は1.7以下のときは、正孔注入能が低下し、輝度が低下する。

主成分は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でも
10 よい。組成は、例えばラザフォード後方散乱、化学分析等で調べることができる。

無機薄膜層を、In、Sn、Ga、Si、Al、Ta、Ti、Ge、Zn、Cd、Mgの酸化物、酸窒化物、炭化物、窒化物のいずれかを、複数種用いて構成すると、非結晶性が高まり、表面が平坦となるので好ましい。

無機薄膜層は、仕事関数が4.5 eV以上である金属又は化合物を含んで構成
15 するとよい。無機薄膜層が仕事関数が4.5 eV以上である金属又は化合物を含むと、または、A群の他にB群の金属を含むと、電荷注入の効率が上り、低電圧化するため、好ましい。

仕事関数が4.5 eV以上の金属及び化合物は、好ましくは、周期律表（長周期型）において3B、4B、5B、6B及び7B族のいずれかに属する原子又は
20 その化合物である。また、好ましくは、Au、Ni、Bi、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd、Ru、Ce、V、Zr、Re、Co、及びこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である。これらは単独で使用しても、複数で使用してもよい。

B群の金属からなる無機化合物の具体例としては、 RuO_x 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Ir_2O_3 、 NiO_2 、 RhO_4 、 ReO_x 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 RhO_x 、 MoO_x 、 VO_x 等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。好ましくは、Ru、Re、V、Mo、Pd及びIrの酸化物、即ち、 RuO_x 、 ReO_x 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoO_x 、 PdO_x 、 IrO_x （x：0～4）である。

C群には、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、
30 Tm、Yb及びLuの希土類金属が含まれる。

C群の金属からなる化合物は、好ましくは、酸化物であり、酸化物の具体例としては、 CeO_2 、 CeO_x 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 EuO 、 EuO_x 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。好ましくは、 CeO_2 、 CeO_x 、 Tb_4O_7 、 Yb_2O_3 である。

これらのB群又はC群の金属又は無機化合物を使用することにより、無機薄膜層中に、より確実に有機化合物層へ電荷を注入できるエネルギー準位（中間準位）が形成され、電荷の注入が良好となる。

10 また、このエネルギー準位は、無機薄膜層中の正孔伝達の経路ともなるので、低電圧化の観点からも好ましい。

B群又はC群の金属元素の含有量は、その種類により異なるが、無機薄膜層の全体量を100at. %としたときに、無機薄膜層中における中間準位の形成の容易さと、透明性等とのバランスがより良好となることから、好ましくは0.1
15 ~50at. %、より好ましくは1~30at. %、さらに好ましくは2~20at. %である。

0.1at. %未満では、無機薄膜層中に中間準位が形成されない場合があり、50at. %を超えると、無機薄膜層中が着色したり、透明性（光透過率）が低下する場合があるためである。

20 また、本発明の無機薄膜層は、上記のC群から選択される1種以上の金属、及びその金属のカルコゲナイド、酸窒化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物から選択される1種以上の金属又は化合物から構成できる。好ましくは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuの酸化物から選択される少なくとも一つの酸化物を主成分として構成することができる。これら酸化物（C群の酸化物）の具体例及び好適例は上述の通りである。

無機薄膜層の膜厚は、特に制限されるものではないが、0.5~100nmが好ましく、耐久性と駆動電圧の値等のバランスがより良好となるため、0.5~50nmがより好ましく、0.5~5nmがさらに好ましい。膜厚が0.5nm未満となると、長期間使用した場合に、ピンホールが生じて、リーク電流が観察
30 される場合があり、100nmを超えると、駆動電圧が高くなったり、発光輝度

が低下する場合がある。

無機薄膜層の形成方法は、特に制限されるものではないが、例えば、CVD、スパッタリング法、蒸着法等の方法を採ることができるが、特に、スパッタリング法を採ることが好ましい。

- 5 スパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN₂を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO₂を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。
- 10 スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10 W/cm²の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10 nm/min、特に1～5 nm/minの範囲が好ましい。

- 成膜時の基板温度としては、室温(25)～150℃程度である。不活性ガス中、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、成膜速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃の条件でスパッタリングすることが好ましい。
- 15

無機薄膜層は、上記A、B及び／又はC群の金属又は化合物の他に、必要に応じて、その特性を損なわない限り、Hf、Sc、Y、La、Rh、Os、Ag、Ca、Fe、Mn、Cu、Sb、As、Se、Tl、Pb等を含むことができる。

20 2. 有機化合物層

有機化合物層は、少なくとも有機発光層を含む1層又は複数の層から構成され、有機発光層及び／又は他の有機層がオルトメタル化金属錯体を含有することができる。有機層が、オルトメタル化金属錯体を含有することにより、三重項状態の励起子を利用できるため、高輝度で高い発光効率を示す。

25 (1) オルトメタル化金属錯体

- 本発明で用いるオルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学—基礎と応用—」p150、232裳華房社 山本明夫著1982年発行、[Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds] p71-p77、p135-p146 Springer-Verlag社H. Yersin著1987年発行等に記載され
- 30

ている化合物群の総称である。

金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれのものも使用可能であるが、本発明では、中でも特にロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中で特に好ましいものは、イ

5 リジウムである。

オルトメタル化金属錯体の金属の価数は、特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化金属錯体を形成し得るものであれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基等が挙げられ、含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジン等が挙げられる）、ヘテロアリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含む基、チオフェニル基、フリル基等が挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がさらに好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が特に好ましい。

オルトメタル化金属錯体は、オルトメタル化金属錯体を形成するのに必要な配位子以外に、他の配位子を有していてもよい。他の配位子としては種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photo

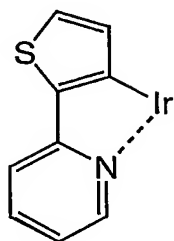
physics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H. Yersin著1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社 山本明夫著、1982年発行等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素
5 ヘテロ環配位子（例えばピピリジル、フェナントロリン等）、ジケトン配位子であり、より好ましくは塩素配位子又はピピリジル配位子である。

オルトメタル化金属錯体が有する配位子の種類は1種類でもよいし、複数の種類があってもよい。錯体中の配位子の数は、好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1、2種類であり、さらに好ましくは1種類である。

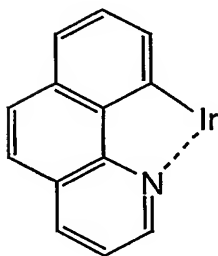
- 10 オルトメタル化金属錯体の炭素数は、好ましくは5～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは14～50である。

オルトメタル化金属錯体の好ましい形態は、下記式〔1〕で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体、式〔2〕で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体、式〔3〕で表される部分構造を有する化合物又はその互
15 変異性体である。

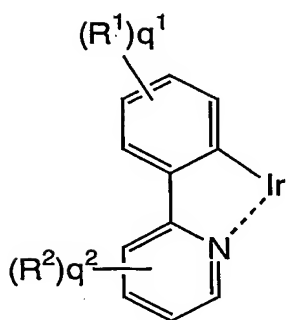
その中でも特に、式〔1〕で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体、もしくは式〔2〕で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体が好ましい。



[1]



[2]



[3]

式 [1] で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体は、化合物中にイリジウム原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。他の金属原子を同時に含有していてもよい。式 [2] 、式

5 [3] で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体も同様である。

式[3]の R^1 、 R^2 は置換基を表す。 q^1 、 q^2 は0～4の整数を表し、かつ、 $q^1 + q^2$ は1以上である。 q^1 、 q^2 が2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 はそれぞれ同一又は互いに異なってもよい。

R^1 、 R^2 としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より

10 好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げ

られる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシ等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。)、

ヘテロアリールオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジリルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニル等が挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセ

チルアミノ、ペンゾイルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、

スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、ヘテロアリールチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオ等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、

ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、

より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸

5 基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは

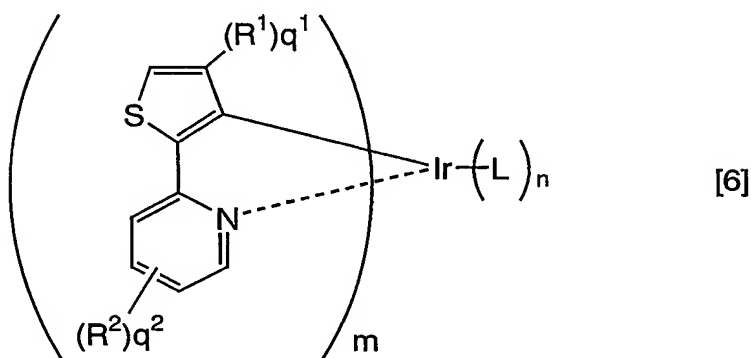
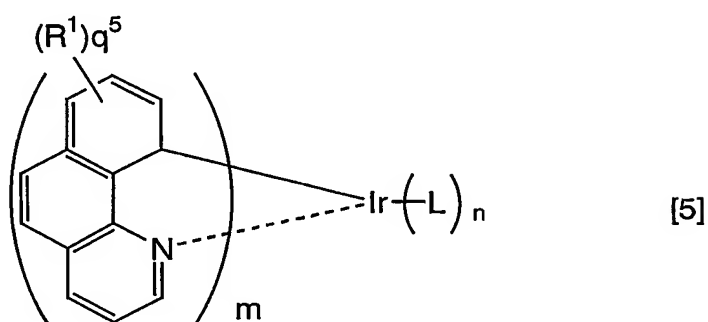
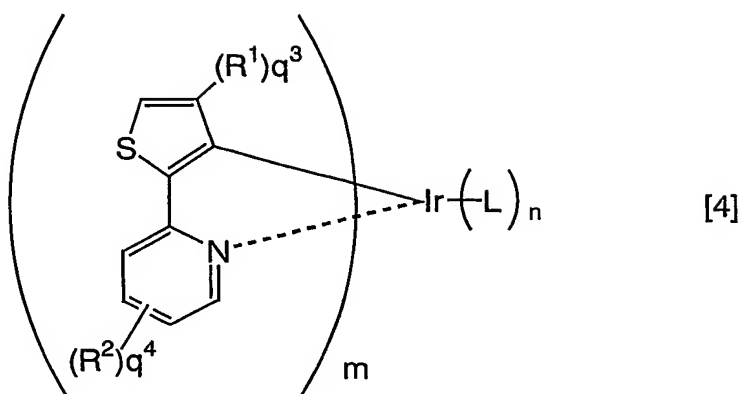
10 炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また、 R^1 基同士、 R^2 基同士、もしくは、 R^1 基と R^2 基が結合して縮環構造を形成してもよい。

R^1 、 R^2 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、結合して縮環構造を形成する基が好ましく、アルキル基、結合して芳香族縮環構造を形成する基がより

15 好ましい。 q^1 、 q^2 は 0、1、2 が好ましく、より好ましくは $q^1 + q^2 = 1$ 又は 2 である。

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体の、さらに好ましい形態は、式 [4] で表される化合物、式 [5] で表される化合物、式 [6] で表される化合物である。その中でも特に、式 [4] で表される化合物、式 [5] で表される化合物が

20 特に好ましい。



式〔４〕について、 R^1 、 R^2 は上記の通りであるが、アルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。 q^3 は０～２の整数を表し、０、１が好ましく、０がより好ましい。 q^4 は０～４の整数を表し、０、１が好ましく、０がより好ましい。 q^3 、 q^4 が２以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 はそれぞれ同一又は互いに異なってもよく、また、連結して縮環を形成してもよい。

Lは配位子を表す。配位子としては、オルトメタル化イリジウム錯体を形成するのに必要な配位子、及び、その他の配位子で説明した配位子が挙げられる。Lは

オルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子及び含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ビピリジル配位子である。nは0～5の整数を表し、0が好ましい。mは1、2又は3を表し、好ましくは3である。n、mの数の組み合わせは、式〔4〕で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

式〔5〕について、 R^1 、L、n、mは上記の通りである。 q^5 は0～8の整数を表し、0が好ましい。 q^5 が2以上の場合は、複数個の R^1 は同一又は互いに異なってもよく、また、連結して縮環を形成してもよい。

10 式〔6〕について、 R^1 、 R^2 、 q^1 、 q^2 、L、n、mは上記の通りである。

オルトメタル化金属錯体は、式〔1〕等の繰り返し単位をひとつ有する、いわゆる低分子化合物であってもよく、また、式〔1〕等の繰り返し単位を複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物（平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算）は、好ましくは1,000～5,000,000、より好ましくは2,000～1,000,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。）であってもよい。本発明で用いる化合物は低分子化合物が好ましい。

有機化合物層中のオルトメタル化金属錯体の添加量は、広い範囲で選択可能であり、0.1～99重量%、好ましくは1～20重量%である。オルトメタル化金属錯体は有機発光層に使用するのが好ましく、オルトメタル化金属錯体をドーパントとして、ホスト材料と共に用いることが好ましい。

尚、オルトメタル化金属錯体を主たる材料として発光層を形成してもよい。

（2）有機発光層

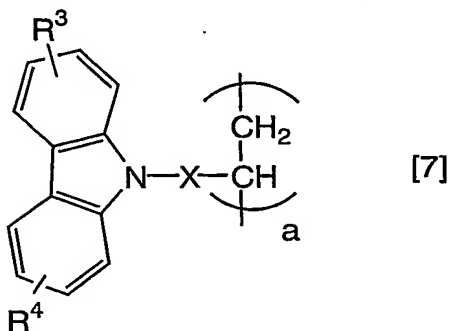
有機発光層は、ホスト材料、ドーパント等から構成される。

25 ホスト材料は、電子又は正孔の少なくとも一方の電荷を輸送する材料であるが、好ましいものとして、カルバゾール誘導体、窒素原子を縮合部に有する縮合ヘテロ環骨格を有する化合物等がある。

また、ホスト材料は高分子化合物であることが好ましい。高分子化合物であれば、溶媒に溶かして塗布製膜が可能である。

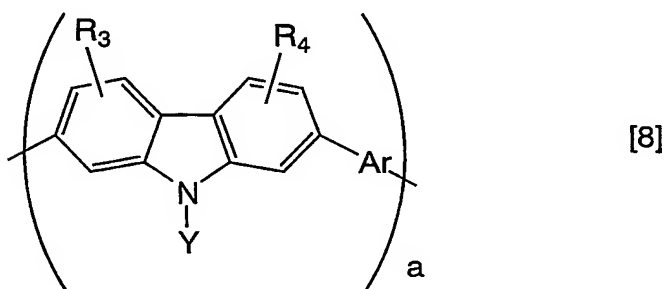
30 カルバゾール誘導体は、カルバゾールを含むモノマー、ダイマー、トリマー等のオリゴマー、カルバゾール基を有する高分子材料である。

例えば、下記式[7]で表されるカルバゾール化合物を挙げることができる。



式[7]において、 R^3 、 R^4 は水素、又は炭素数1～18のアルキル基を表し、 X は連結基、好ましくは1～3環のフェニル基、又はアルキレン基を表し、
 5 a は繰返しを表す。式[7]で表される化合物の分子量は、好ましくは $M_w = 10,000 \sim 100,000$ である。 R^3 、 R^4 はさらに置換基を有していてもよい。

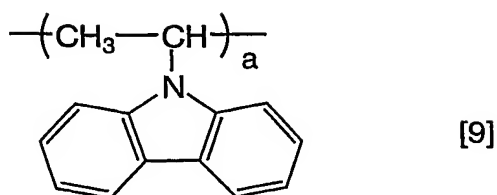
また、主鎖にカルバゾール基を有する、高分子材料も好ましいものが存在する。
 下記式[8]で表されるカルバゾール化合物であってもよい。



10

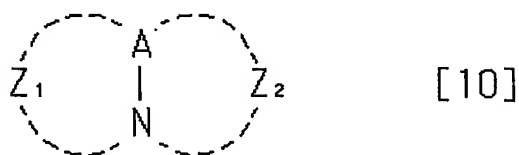
式[8]において、 R^3 、 R^4 、 a は上記の通りであり、 Y はアリール基、アルキレン基、又はキシリレン基を表し、 Ar は1～4環のフェニル基を表し、特にフェニレン、アントラセンディール、ナフタセンディール誘導体が好ましい。
 R^3 、 R^4 及び Y 、 Ar はそれぞれさらに置換基を有してもよい。 X 、 Ar で表さ
 15 れるアリール基としては、特に単環のビフェニル基が好ましい。

好ましくは、側鎖にカルバゾール基を有する高分子材料であり、具体的には、
 下記式[9]で表されるポリビニルカルバゾールが好ましい。



式 [9] において、a は上記の通りである。

窒素原子を縮合部に有する縮合ヘテロ環骨格を有する化合物は、下記式 [10] で表される化合物であることが好ましい。



5

式中、A は炭素原子又は窒素原子を表す。Z₁ ならびに Z₂ は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

ヘテロ環化合物とは、窒素原子を縮合部に有する縮合ヘテロ環骨格を有する化合物である。本発明で用いる化合物としては、縮合部の窒素原子の他に、好ましくは N、O、S 原子から選ばれる原子をさらに 1 つ以上有するものであり、さらに好ましくは窒素原子を全骨格内に 2 つ以上有する芳香族ヘテロ環であり、特に好ましくは N 原子の 1 つが縮合部に存在し、さらにヘテロ芳香族環内の縮合部でない位置にもう 1 つの窒素原子を有する芳香族ヘテロ環である。縮合したヘテロ環のそれぞれの環員数として好ましいものは、3～8 員環、好ましくは 5 もしくは 6 員環である。

10

15

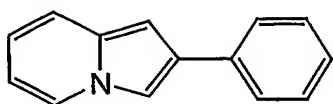
本発明で用いるヘテロ環の骨格としては、例えばインドリジン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジン等が挙げられ、好ましくはイミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジンである。

20

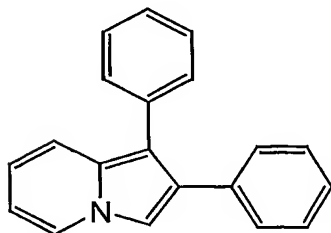
上記に示したような縮合ヘテロ環を形成するが、この縮合ヘテロ環には水素原

子以外にさまざまな置換基が置換可能である。

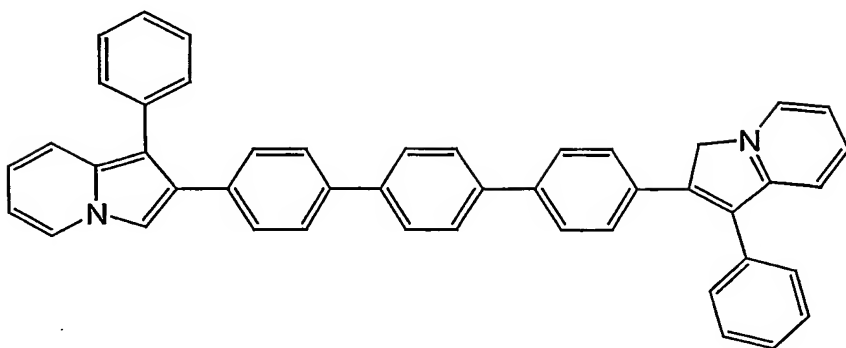
具体的な化合物の例を以下に示す。



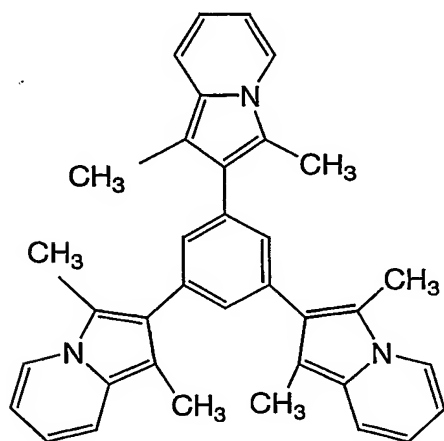
[11]



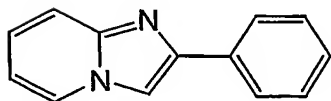
[12]



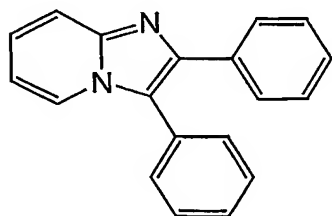
[13]



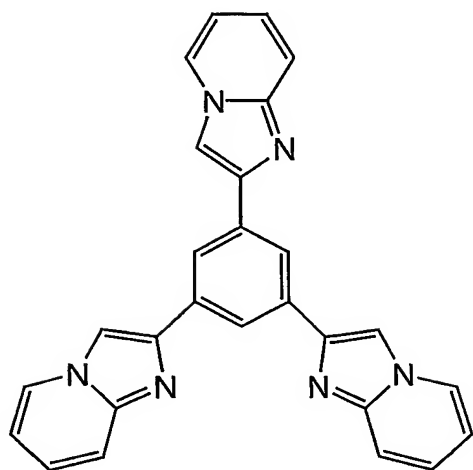
[14]



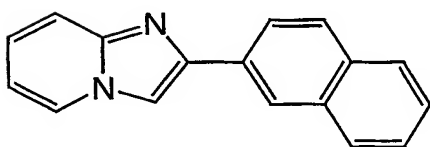
[15]



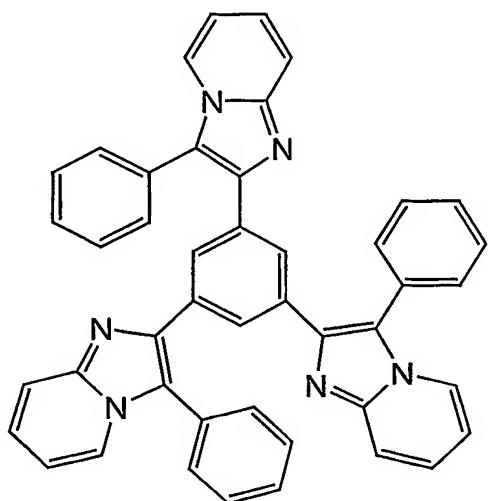
[16]



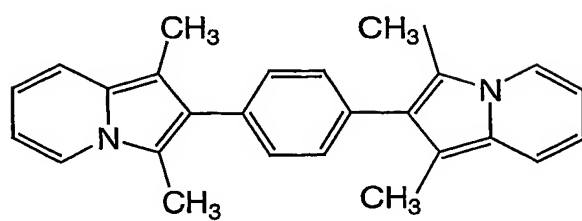
[17]



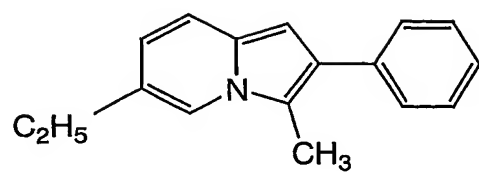
[18]



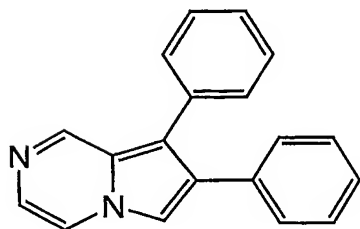
[19]



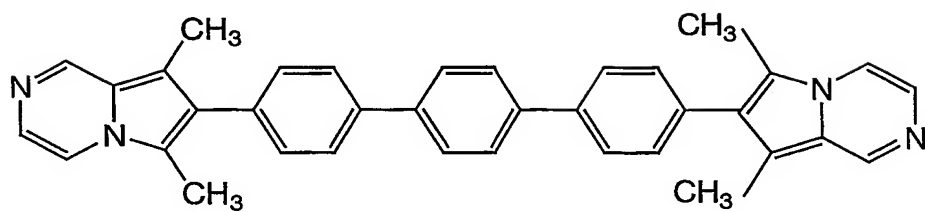
[20]



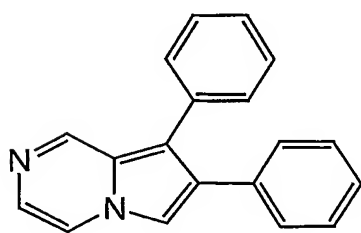
[21]



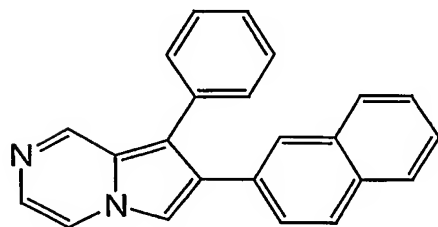
[22]



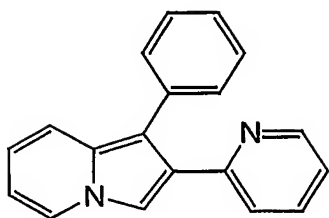
[23]



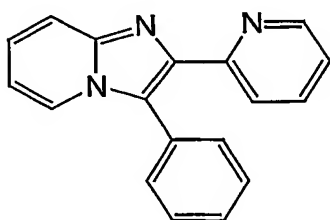
[24]



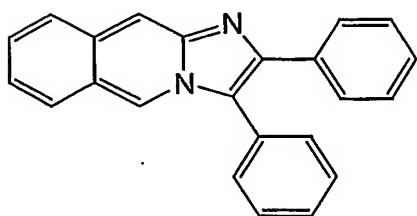
[25]



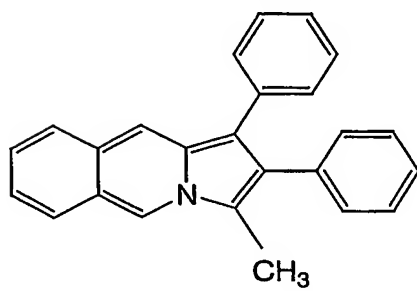
[26]



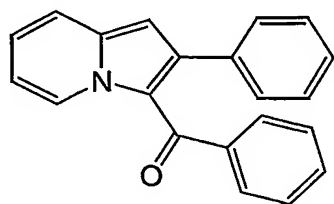
[27]



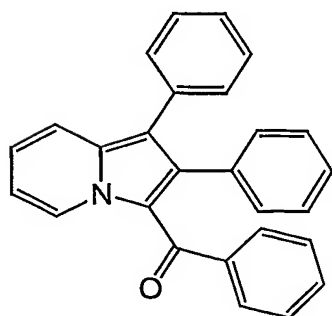
[28]



[29]



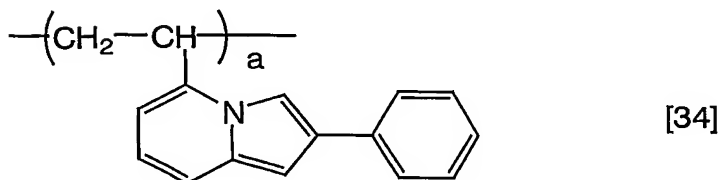
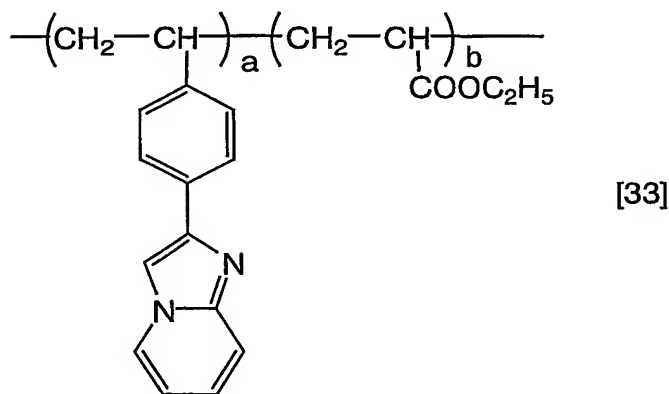
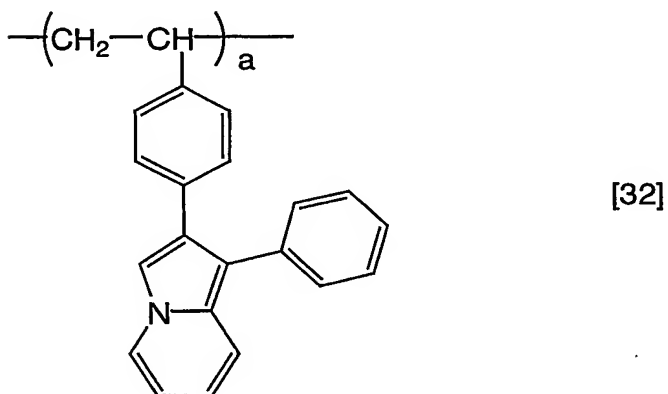
[30]



[31]

さらに、式〔10〕で表されるヘテロ環化合物は、その構造を繰り返し単位の1部に有する、高分子化合物を形成してもよい。この場合、 Z_1 、 Z_2 の置換基中に、エチレン性不飽和結合等の重合性基、又は縮重合を起こすようなカルボキシル基やアミノ基、エステル基といった重合性基を含有し、その基が重合することによりポリマーを形成してもよいし、式〔10〕で表されるヘテロ環化合物の前駆体が式〔10〕のヘテロ環骨格を形成しつつポリマーを形成してもよい。

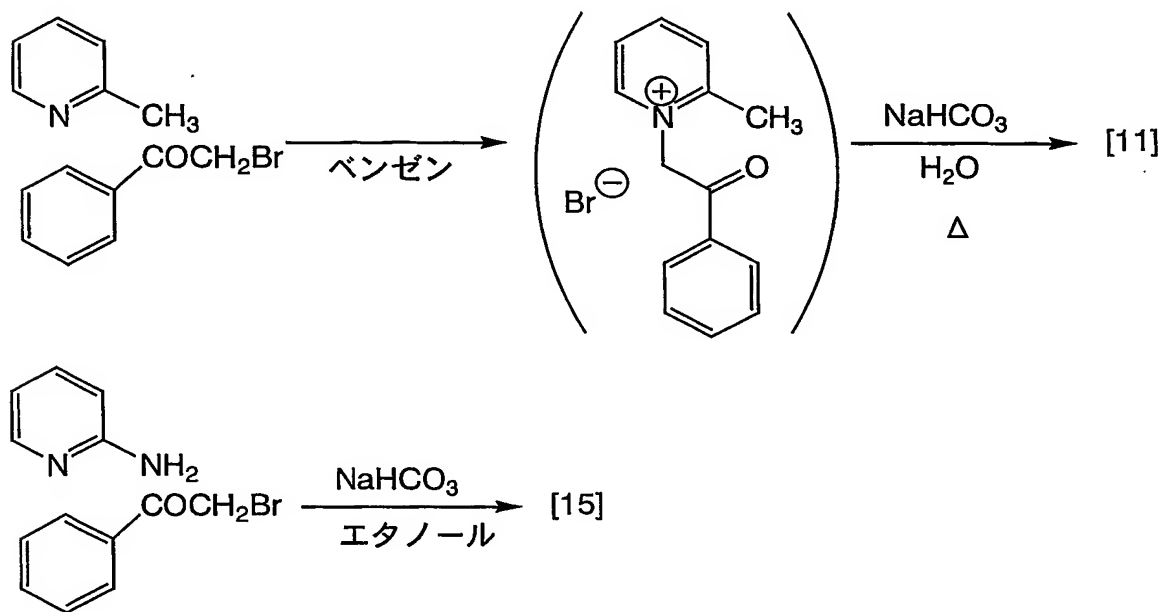
高分子化合物の具体例を以下に示す。



式〔32〕、式〔33〕、式〔34〕において、 a 、 b はそれぞれ繰り返しを表す。

式〔10〕で表されるヘテロ環化合物は、低分子・高分子いずれの場合であっ

でも、最終的に機能を発現する構造となる化合物をそのまま使用することも可能であるし、その前駆体を有機電界発光素子に使用し、素子を構成した後、あるいはその途中で、物理的あるいは化学的な後処理によって、最終的な構造に誘導してもよい。



5

このような有機ホスト材料のエネルギーギャップは、2.7～3.6 eV以上が好ましい。

また、ドーパントとして、通常知られている蛍光性ドーパントを併用できる。

- 例えば、2つの有機層からなる発光層を用いる場合、一方の有機層にオルトメタル化金属錯体を、他方の有機層に蛍光性のドーパントをドーピングしてもよい。また、
- 10 同じ有機層中にオルトメタル化金属錯体と蛍光性ドーパントをドーピングしてもよい。

(3) 他の有機層

① 正孔輸送層

- 正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリメチルフェニルシラン、ポリアニリン、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、スチリル
- 15

アントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポルフィリン誘導体（フタロシアニン等）、芳香族三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ベンジジン誘導体、ポリスチレン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンゼン誘導体、スターバーストポリアミン誘導体等が使用可能である。

② 電子輸送層

電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリノン誘導体、オキシシン誘導体、キノリン錯体誘導体等が挙げられる。

③ 導電性高分子層

導電性高分子層を設置することにより、駆動電圧がほとんど上昇することなく有機化合物層の膜厚を大きくすることができ、輝度ムラやショートが発生を抑えることができる。

導電性高分子層を形成する導電性高分子としては、WO 98・05187等に記載のポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体及びポリピロール誘導体が好ましい。これらはプロトン酸（例えば樟脳スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等）と混合した状態で使用してもよく、必要に応じて他の高分子（ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVCz)等）と混合して使用してもよい。

導電性高分子層の表面抵抗は、10,000Ω/□以下であるのが好ましく、膜厚は10nm～1,000nmであるのが好ましく、50nm～500nmであるのがより好ましい。導電性高分子層はP型無機半導体を含んでいてもよい。

導電性高分子量を設ける部位としては、陽極と無機化合物の間が好ましい。

（４）有機化合物層の製法

各有機層は真空蒸着法、スパッタ法、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の公知の方法を用いて形成することができる。溶媒を使い分けることにより多層塗布も可能である。

3. その他の構成部材

(1) 基板

基板としては、通常のガラス基板、プラスチックは、

5 縁性及び加工性に優れており、かつ低通

このようなプラスチック材料としては
チレンテレフタレート、ポリエチレンナ
ネート、ポリエーテルスルホン、ポリア
ート、ポリイミド、ポリシクロオレフィ

10 基板の電極側の面、電極と反対側の面
層)を設置するのが好ましい。透湿防止
酸化ケイ素、酸化窒素、無アルカリ
層は高周波スパッタリング法等により成
ート層やアンダーコート層を設けてもよ

15 (2) 電極

本発明で用いる陽極の材料としては、
n Oxide)、IZO (Indium Oxide) 材料を用いてよく、金、白金等の仕事関数
また、ポリアニリン、ポリチオフェン、
20 材料も使用可能である。さらに「透明導電
シー刊、1999年)等に詳細に記載さ
る。中でもITO又はIZOを使用す
る場合に好ましい。このような低温成膜
る際に重要である。

25 陰極材料としては仕事関数の低いLi、Na等
a等のアルカリ土類金属を用いるのが、
酸化されにくく安定なAl等も好ましい
に2種以上の材料を含む層にしてもよい
15595号公報、同5-12117
30 も、アルミニウム単独、或いは0.0

リ土類金属を含むアルミニウムを主体とした合金又は混合物が特に好ましい。

陽極及び陰極は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の公知の方法で形成できる。電極のパターニングはフォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うのが好ましい。

- 5 マスクを重ねて真空蒸着やスパッタリング等を行ってパターニングしてもよい。

(3) 電子注入層

本発明においては、陰極と有機発光層又は電子輸送層との間に電子注入層として絶縁層薄膜を設けることが好ましい。絶縁層薄膜としては、公知の酸化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム等の0.01～10nm程度の薄層が

10 好ましく使用できる。

(4) 封止層

有機発光素子には、一般に水分や酸素の侵入を防止するためにその外側に封止層を設ける。封止層を形成する封止材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質と吸水率0.1%以下の防湿性物質の混合物、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、

15 Al、Ti、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等)、金属フッ化物(MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等)、液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

- 25 本発明の有機発光素子は、陽極と陰極の間に直流電圧(必要に応じて交流成分を含んでもよく、通常2～30Vのパルス電圧)又はパルス電流を印加することにより発光する。また特開平2-148687号公報、同6-301355号公報、同5-29080号公報、同7-134558号公報、同8-234685号公報、同8-241047号公報等に記載の駆動方法も利用できる。

- 30 本発明の有機発光素子は、所定の無機薄膜層及びオルトメタル化金属錯体を有

機化合物層に含有させることにより、発光効率が向上し、高輝度となる。また、低い印加電圧で駆動できるため、素子の寿命も改善される。

よって、具体的には、ディスプレイ、LCD用バックライト、照明用光源、光通信用光源、情報ファイル用読み取り／書き込みヘッド等の用途で利用が期待できる。

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

10 尚、各実施例で作製した素子は下記の方法で評価した。

(1) 輝度：分光放射輝度計（CS-1000、ミノルタ製）により測定した。

(2) 効率：マルチメータを用いて測定した電流密度値と輝度より算出した。

(3) 半減寿命：実施例1～4、比較例1～3では、初期輝度500nit、定電流条件下にて封止した素子に対し測定を行った。実施例6～8、比較例7では、
15 初期輝度1000nit、定電流条件下にて封止した素子に対し測定を行った。

実施例1

厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてITOからなる厚さ120nmの透明電極膜を形成した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。

20 続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N₂（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて10分間洗浄した。

次に、基板を、スパッタリング装置の槽内に配置するとともに、無機薄膜層を構成する、酸化スズ及び酸化ルテニウムからなるターゲット（組成比10：1）
25 を槽内に装着した。

さらに、無機薄膜層をスパッタ装置で形成した。スパッタガス、Ar：30sccm、O₂：5sccm、基板温度120℃、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2～2Pa、投入電力300Wとの条件でスパッタリングし、無機薄膜層を膜厚5nm形成した。

30 次に、基板を真空蒸着装置に搬送し、真空蒸着装置における真空槽の基板ホル

ダに装着するとともに、有機発光層の一部を構成するホスト材料（式〔17〕）を一つの蒸着源に、同様に有機発光層の一部を構成する、オルトメタル化金属錯体である、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) を、別の一つの蒸着源に、電子注入層を構成する有機化合物である、ビス(2-メチル-8-キノリラート) (P-フェニルフェノラート) アルミニウム（以下、Ba1q）を別の蒸着源に、電子注入層の一部を構成する金属（Li）を別の蒸着源にそれぞれ充填した。

次に、真空槽内を、 $3 \times 10^{-7} \text{Torr}$ 以下の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層及び無機薄膜層上に、有機発光層、電子注入層及び陰極層を順次積層して有機EL素子を得た。尚、このとき、有機発光層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった。

詳細な膜厚、及び重量比又は原子比は次のようである。

発光層：膜厚は40 nm、ホスト材料： $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の重量比は93：7であった。

15 電子注入層：Ba1qを使用した。膜厚は10 nmであった。

電子注入層：Ba1qとLiを使用した。膜厚は10 nm、Ba1q：Liの原子数比は1：1であった。

陰極層：Alを使用した。

実施例2

20 無機薄膜層を形成する際、ターゲットに GeO_2 を用いた他は、実施例1と同様に素子を作製した。このターゲット上に所定の大きさのAuのペレットを配置し、高抵抗の無機ホール注入層を7 nmの膜厚に成膜した。

このときのスパッタガスはAr：30 sccm、 O_2 ：5 sccmで、室温（25℃）下、成膜レート1 nm/min、動作圧力0.2～2 Pa、投入電力500 Wとした。

実施例3

無機薄膜層を形成する際、酸化Si及び酸化Irからなるターゲット（組成比10：1）を用いた他は、実施例1と同様に素子を作製した。無機薄膜層は7 nmの膜厚に成膜した。

30 このときのスパッタガスは、Ar：30 sccm、 O_2 ：10 sccmで、室

温下、成膜レート 1 nm/min 、動作圧力 $0.2 \sim 2 \text{ Pa}$ 、投入電力 400 W とした。

実施例 4

- 5 無機薄膜層を形成する際、酸化 Si 、酸化 In 及び酸化 V からなるターゲット（組成比 $10 : 1 : 0.5$ ）を用いた他は、実施例 1 と同様に素子を作製した。無機薄膜層は 7 nm の膜厚に成膜した。

このときのスパッタガスは、 $\text{Ar} : 30 \text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2 : 10 \text{ sccm}$ で、室温下、成膜レート 1 nm/min 、動作圧力 $0.2 \sim 2 \text{ Pa}$ 、投入電力 400 W とした。

10 比較例 1

無機薄膜層を形成しない他は、実施例 1 と同様に素子を作製した。

比較例 2

無機薄膜層に、エネルギーギャップが 2.0 eV であるアモルファス SiC を用いた他は、実施例 1 と同様に素子を作製した。

- 15 アモルファス SiC は、プラズマ CVD 法にて作製した。水素ガスにて 10% に希釈された SiH_4 、 CH_4 、 500 ppm に希釈された B_2H_4 を、マスフローコントローラを通し、チャンバー内に満たし、圧力 1 Torr を維持した。

- このとき、ガス流量比 $\text{B}_2\text{H}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$ は 0.31% であり、 50 W 、 13.56 MHz の高周波を印加し、基板温度 190°C の前記基板上に、P 型
20 a-SiC を膜厚 15 nm で成膜した。

比較例 3

無機薄膜層にエネルギーギャップが 2.3 eV である ZnTe を用いた他は、実施例 1 と同様に素子を作製した。 ZnTe は、真空蒸着にて形成し、膜厚 40 nm であった。

- 25 実施例 1～4 及び比較例 1～3 で作製した素子の評価結果、及び光吸収の測定から得た無機薄膜層のエネルギーギャップの値を表 1 に示す。

表 1

	無機薄膜層	エネルギーギャップ (eV)	電圧 (V)	輝度 (nit)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)
実施例 1	Sn-Ru-O	3. 2	8. 5	14500	36	緑	950
実施例 2	Ge-O	>3. 3	9	12500	32	緑	1200
実施例 3	Si-Ir-O	>3. 3	8	17000	40	緑	1400
実施例 4	Si-In-V-O	3. 1	8. 5	15900	38	緑	1550
比較例 1	なし	—	14	9800	21	緑	12
比較例 2	アモルファスSiC	2. 0	8	1200	1. 8	緑	140
比較例 3	ZnTe	2. 3	10	3200	5. 8	緑	510

このように、無機薄膜層を絶縁性又は半導性の2.7 eV以上のものとする
ことにより、明らかに高効率であることが判明した。一方、エネルギーギャップが
狭い半導体層を用いた場合、消光により効率は低い。また寿命も短い。また全く
無機薄膜層を用いない場合、電圧が高く、寿命は短いことが判明した。

5 実施例 5

厚さ1.1 mm、縦25 mm、横75 mmの透明なガラス基板上に、陽極層と
してIZnO（インジウムジnkオキサイド）からなる厚さ130 nmの透明電
極膜を形成した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。

続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N₂
10 （窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて10
分間洗浄した。

次に、基板を、スパッタリング装置の槽内に配置するとともに、無機薄膜層を
構成する酸化シリコン及び酸化イリジウムからなるターゲット（組成比10：
1）を槽内に装着した。

15 さらに、無機薄膜層をスパッタ装置で形成した。スパッタガス、Ar：30 s
ccm、O₂：5 sccm、基板温度120℃、成膜レート1 nm/min、動
作圧力0.2～2 Pa、投入電力300 Wとの条件でスパッタリングし、無機薄
膜層を膜厚7 nm形成した。

次に、この無機薄膜層の設けられた基板に高分子発光層を設けた。ホスト材料
20 としてのポリビニルカルバゾール（アルドリッチ製）とオルトメタル化金属錯体
としてのトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体とを、93：7の重量
比でジクロロエタンに溶解して得た塗布液を、スピンコーターを用いて塗布し、
120℃で2時間真空乾燥させることにより、膜厚70 nmの発光層を得た。

次に、この基板を真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに装着するととも
25 に、電子注入層を構成する有機化合物（Ba1q）を一つの蒸着源に、電子注入
層の一部を構成する金属（Li）を別の蒸着源にそれぞれ充填した。またAl陰
極蒸着源も真空槽にあらかじめ用意されていた。

次に、真空槽内を、 4×10^{-7} Torr以下の真空度になるまで減圧した後、
基板の陽極層、無機薄膜層、有機発光層上に、電子注入層及び陰極層を順次積層
30 して有機EL素子を得た。尚、このとき、電子注入層の形成から陰極層の形成ま

での間は、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった。

詳細な膜厚、及び重量比又は原子比は次の通りであった。

電子注入層：BaIqを使用した。膜厚は10nmであった。

電子注入層：BaIqとLiを使用した。膜厚10nm、BaIq：Liの原子
5 数比は1：1であった。

陰極層：Alを使用した。

比較例4

無機薄膜層を形成しない他は、実施例5と同様に素子を作製した。

比較例5

- 10 無機薄膜層に、エネルギーギャップが2.0eVであるアモルファスSiCを用いた他は、実施例5と同様に素子を作製した。

アモルファスSiCは比較例2の方法で作製したものをを使用した。

実施例5、比較例4及び比較例5で作製した素子の評価結果を表2に示す。

表2

	無機薄膜層	電圧 (V)	輝度 (nit)	効率 (cd/A)	発光色
実施例5	Si-Ir-O	9.5	13000	28	緑
比較例4	なし	18	10020	21	緑
比較例5	アモルファスSiC	10.0	1900	4.2	緑

15

表2から、実施例3の無機薄膜層以外の構成部材を変更した、実施例5の有機EL素子でも、比較例4、5と比べて、低電圧で駆動でき、輝度も大きく、効率も高いことが確認された。

実施例6

- 20 厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板上の、陽極層としてITOからなる厚さ100nmの透明電極膜を形成した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。

続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらにN₂（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて10分間
25 洗浄した。

次に、基板をスパッタリング装置の槽内に配置するとともに、無機薄膜層を構

成する、酸化インジウム、酸化亜鉛、及び酸化セリウムからなるターゲット（組成比 In_2O_3 : 85 wt %、 ZnO : 10 wt %、 CeO_2 : 5 wt %）で槽内に装着した。

さらに、無機薄膜層をスパッタ装置で形成した。スパッタガス、 Ar : 10 sccm、基板温度 : 200℃、成膜レート : 5 nm/分、スパッタ圧力 : 0.1 Pa、投入電力 : 100 W の条件でスパッタリングし、無機薄膜層を膜厚 20 nm 形成した。この無機薄膜層は正孔を注入する。

次に、基板を真空蒸着装置に搬送し、真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、正孔輸送層を構成する材料 4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ピフェニル（ α -NPD）を一つの蒸着源に、同様に有機発光層の一部を構成するホスト材料 4, 4'-ビス（カルバゾール-9-イル）-ピフェニル（CBP）を別の一つの蒸着源に、同様に有機発光層の一部を構成するオルトメタル化金属錯体である、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ）をさらに別の一つの蒸着源に、電子輸送層（正孔障壁層）を構成する有機化合物であるビス（2-メチル-8-キノリラート）（パラ-フェニルフェノラート）アルミニウム錯体（以下 BA1q）を別の蒸着源に、電子輸送層を構成する有機化合物であるトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体（以下 A1q）を別の蒸着源に、電子注入層の一部を構成する LiF をさらに別の蒸着源にそれぞれ充填した。

次に、真空層内を 3×10^{-7} Torr 以下の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層及び無機薄膜層上に、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層及び陰極層を順次積層して有機 EL 素子を得た。尚、この時、正孔注入層の形成から陰極層の形成まで、一度も真空状態を破ることなく同一の真空条件であった。詳細な膜厚、及び重量比又は原子比は次のようである。

正孔輸送層 : α -NPD を使用した。膜厚は 50 nm であった。

発光層 : CBP と $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 40 nm、CBP と $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の重量比は 93 : 7 であった。

電子輸送層（正孔障壁層） : BA1q を使用した。膜厚は 10 nm であった。

電子注入層 : A1q を使用した。膜厚は 40 nm であった。

電子注入層 : LiF を使用した。膜厚は 0.2 nm であった。

陰極層：A l を使用した。

実施例 7

無機薄膜層を形成する際、酸化インジウム、酸化亜鉛、及び酸化テルビウムからなるターゲット（組成比 In_2O_3 : 85 wt %、 ZnO : 10 wt %、 Tb_4O_7 : 5 wt %）で槽内に装着した以外は実施例 6 と同様に素子を作製した。無機薄膜層は 20 nm の膜厚に成膜した。この無機薄膜層は正孔を注入する。

この時スパッタガス、Ar : 10 sccm、基板温度 : 200℃、成膜レート : 5 nm/分、スパッタ圧力 : 0.1 Pa、投入電力 : 100 W の条件でスパッタリングした。

10 実施例 8

無機薄膜層を酸化セリウムで槽内に装着した以外は実施例 6 と同様に素子を作製した。無機薄膜層は 3 nm の膜厚に成膜した。この無機薄膜層は正孔を注入する。

この時スパッタガス、Ar : 10 sccm、基板温度 : 200℃、成膜レート : 5 nm/分、スパッタ圧力 : 0.1 Pa、投入電力 : 100 W の条件でスパッタリングした。

比較例 7

無機薄膜層を形成しない他は、実施例 6 と同様に素子を作製した。

実施例 6 ~ 8 及び比較例 7 で作製した素子の評価結果、光吸収の測定から得た無機薄膜層のエネルギーギャップ、及び理研計器社製大気下光電子分光装置 AC-1 にて材料粉末を測定した無機薄膜層のイオン化ポテンシャルの値を表 3 に示す。

表 3

	無機薄膜層	エネルギーギャップ (eV)	イオン化ポテンシャル (eV)	電圧 (V)	輝度 (nit)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)
実施例 6	In-Zn-Ce-O	3.2	5.98	4.4	102	45	緑	4520
実施例 7	In-Zn-Tb-O	3.0	5.75	4.8	98	41	緑	4380
実施例 8	Ce-O	3.4	5.65	5.1	97	35	緑	3630
比較例 7	なし	—	—	5.8	100	26	緑	2200

表3から、イオン化ポテンシャルが5.7 eV以上の無機薄膜層を用いた場合（実施例6及び実施例7）、無機薄膜層を用いない場合に比べて、特に素子半減寿命、効率の改善が著しく、顕著な効果が認められた。

5 産業上の利用可能性

本発明よれば、低い電圧で駆動し、高輝度で高い発光効率を示し、かつ寿命が改善された有機発光素子を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 陽極と、

エネルギーギャップが2. 7 e V以上である、絶縁性又は半導性の無機薄膜層

5 と、

少なくとも有機発光層を含む一層又は複数層からなる有機化合物層であって、
少なくとも1層がオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層と、

陰極とを、この順に含む有機発光素子。

10 2. 前記無機薄膜層が、金属、及び金属のカルコゲナイド、酸窒化物、炭化物、
窒化物、ケイ化物及び硼化物から選択される1種以上の金属又は化合物を含有す
る請求の範囲第1項に記載の有機発光素子。

3. 前記金属が、以下のA群から選択される1種以上の金属であり、前記化合物
15 が、カルコゲナイド又は窒化物である請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。
A群: I n、S n、G a、S i、G e、Z n、C d、M g、A l、T a、T i

4. 前記無機薄膜層が、I n、S n、G a、S i、A l、T a、T i、G e、Z
n、C d、M gの酸化物、酸窒化物、炭化物及び窒化物から選択される複数種を
20 含有する請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

5. 前記無機薄膜層が、I n、S n又はG aの酸化物のうち少なくとも1種を主
成分とする請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

25 6. 前記無機薄膜層が、

$(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ ($0 < x < 1$, $1.7 < y < 2.2$)

を主成分とする請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

7. 前記金属又は化合物の少なくとも一つが、仕事関数が4. 5 e V以上であり、
30 前記金属又は化合物を複数種含有する請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

8. 前記化合物が、酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である請求の範囲第7項に記載の有機発光素子。

- 5 9. 前記金属が、以下のA群から選択される1種以上の金属と、以下のB群から選択される1種以上の金属を含む2種以上の金属である請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

A群: In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Ti

B群: 仕事関数が4.5 eV以上である金属

10

10. 前記B群の金属が、周期律表(長周期型)における、3B、4B、5B、6B及び7B族のいずれかに属する原子である請求の範囲第9項に記載の有機発光素子。

- 15 11. 前記B群の金属が、Au、Ni、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd、Ru、Ce、V、Zr、Re、Bi及びCoである請求の範囲第9項に記載の有機発光素子。

- 20 12. 前記金属が、少なくとも一つの以下のC群から選択される金属を含む二種以上の金属である請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

C群: Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu

- 25 13. 前記化合物が、酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である請求の範囲第12項に記載の有機発光素子。

14. 前記金属が、以下のA群から選択される1種以上の金属と、以下のC群から選択される1種以上の金属を含む2種以上の金属である請求の範囲第2項に記載の有機発光素子。

- 30 A群: In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Ti

C群：Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu

15. 前記無機薄膜層が、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、
5 Ho、Er、Tm、Yb及びLuの酸化物から選択される少なくとも一つの酸化物を主成分とする請求の範囲第1項に記載の有機発光素子。

16. 前記無機薄膜層が正孔注入性である請求の範囲第1項に記載の有機発光素子。

10

17. 前記無機薄膜層のイオン化ポテンシャルが5.6 eVを超える請求の範囲第1項に記載の有機発光素子。

15 18. 前記オルトメタル化金属錯体が、イリジウム錯体である請求の範囲第1項に記載の有機発光素子。

19. 前記有機発光層が、ホスト材料として高分子化合物を含有する請求の範囲第1項に記載の有機発光素子。

20 20. 請求の範囲第1項に記載の有機発光素子が、プラスチック基板に設けられている有機発光基板。

1/1

図1

